

✓

3-01124-YK

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-90222

(43)公開日 平成10年(1998) 4月10日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

G 0 1 N 27/419

G 0 1 N 27/46

3 2 7 E

27/41

3 2 5 N

27/416

3 3 1

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 21 頁)

(21)出願番号

特願平8-247754

(22)出願日

平成8年(1996) 9月19日

(71)出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

(72)発明者 加藤 伸秀

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72)発明者 中垣 邦彦

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

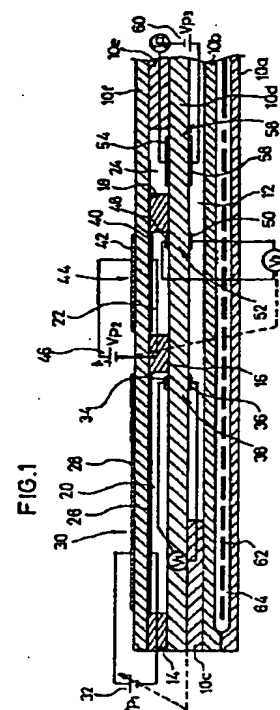
(74)代理人 弁理士 千葉 剛宏 (外1名)

(54)【発明の名称】 ガスセンサ

(57)【要約】

【課題】排気ガス中の酸素の濃度変化がNO感度に及ぼす干渉を防止して、被測定ガス成分の測定精度の向上を図る。

【解決手段】第1の拡散律速部14を介して外部空間と連通する第1の内部空所20と、該第1の内部空所20内の雰囲気中の酸素濃度を所定値に制御する第1の電気化学的ポンプセル30と、第2の拡散律速部16を介して第1の内部空所20と連通する第2の内部空所22と、該第2の内部空所22内の雰囲気中の酸素濃度を所定値に微調整する第2の電気化学的ポンプセル44と、第3の拡散律速部18を介して第2の内部空所22と連通する第3の内部空所24と、該第3の内部空所24内の被測定ガス中の結合酸素を有する成分の還元又は分解により生じた酸素を汲み出す第3の電気化学的ポンプセル58と、該第3の電気化学的ポンプセル58のポンピング動作によって流れるポンプ電流を検出する電流計I<sub>p</sub>を設けて構成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】被測定ガス中の結合酸素を有する成分を還元又は分解して、その際に発生する酸素量を測定することにより、被測定ガス中の特定成分量を求めるようにしたガスセンサにおいて、

固体電解質からなる基体と、

前記被測定ガスを所定の拡散抵抗の下に導く第1の拡散律速部と、

前記第1の拡散律速部を介して前記被測定ガス雰囲気と連通する第1の内部空所と、

前記第1の内部空所を構成する固体電解質とこれに接して設けられた一対の第1のポンプ電極からなる第1の電気化学的ポンプセルと、

前記第1の内部空所を構成する固体電解質とこれに接して設けられた一対の第1の測定電極からなる第1の電気化学的センサセルと、

前記第1の内部空所で酸素濃度を所定の値に調整されたガスを所定の拡散抵抗の下に導く第2の拡散律速部と、

前記第2の拡散律速部を介して被測定ガス雰囲気と連通する第2の内部空所と、

前記第2の内部空所を構成する固体電解質とこれに接して設けられた一対の第2のポンプ電極からなる第2の電気化学的ポンプセルと、

前記第2の内部空所を構成する固体電解質とこれに接して設けられた一対の第2の測定電極からなる第2の電気化学的センサセルと、

前記第2の内部空所で酸素濃度を所定の値に調整されたガスを所定の拡散抵抗の下に導く第3の拡散律速部と、

前記第3の拡散律速部を通じて導かれた被測定ガス中の結合酸素を有する成分の還元又は分解により生じた酸素を汲み出す第3の電気化学的ポンプセルと、

前記第3の電気化学的ポンプセルの作動によって流れるポンプ電流を検出する電流検出手段を有することを特徴とするガスセンサ。

【請求項2】請求項1記載のガスセンサにおいて、

前記第3の拡散律速部を介して被測定ガス雰囲気と連通する第3の内部空所を有し、

前記第3の電気化学的ポンプセルは、前記第3の内部空所を構成する固体電解質とこれに接して設けられた一対の第3のポンプ電極からなることを特徴とするガスセンサ。

【請求項3】請求項1記載のガスセンサにおいて、

前記第3の電気化学的ポンプセルは、前記第2の内部空所を構成する固体電解質とこれに接して設けられた一対の第3のポンプ電極からなることを特徴とするガスセンサ。

【請求項4】請求項3記載のガスセンサにおいて、

前記一対の第2の測定電極と前記一対の第3のポンプ電極のうち、前記第2の内部空所における第2の測定電極と第3のポンプ電極が互いに対向して配置されているこ

とを特徴とするガスセンサ。

【請求項5】請求項3記載のガスセンサにおいて、前記一対の第2のポンプ電極と前記一対の第2の測定電極のうち、前記第2の内部空所における第2のポンプ電極と第2の測定電極が共通とされていることを特徴とするガスセンサ。

【請求項6】請求項1～5のいずれか1項記載のガスセンサにおいて、

前記第1の内部空所内における第1のポンプ電極及び第1の測定電極並びに前記第2の内部空所内における第2のポンプ電極及び第2の測定電極の材料に、被測定ガス中の $\text{NO}_x$ に対する還元能力を低めた、あるいは還元能力がない材料を用いたことを特徴とするガスセンサ。

【請求項7】請求項6記載のガスセンサにおいて、前記被測定ガス中の $\text{NO}_x$ に対する還元能力を低めた、あるいは還元能力がない材料として、 $\text{Au}$ と $\text{ZrO}_2$ のサーメット、あるいは $\text{Au}$ と $\text{Pt}$ 族元素の合金と $\text{ZrO}_2$ のサーメットを用いたことを特徴とするガスセンサ。

【請求項8】被測定ガス中の結合酸素を有する成分を還元又は分解して、その際に発生する酸素量を測定することにより、被測定ガス中の特定成分量を求めるようにしたガスセンサにおいて、

固体電解質からなる基体と、

前記被測定ガスを所定の拡散抵抗の下に導く第1の拡散律速部と、

前記第1の拡散律速部を介して前記被測定ガス雰囲気と連通する第1の内部空所と、

前記第1の内部空所を構成する固体電解質とこれに接して設けられた一対の第1のポンプ電極からなる第1の電気化学的ポンプセルと、

前記第1の内部空所を構成する固体電解質とこれに接して設けられた一対の第1の測定電極からなる第1の電気化学的センサセルと、

前記第1の内部空所で酸素濃度を所定の値に調整されたガスを所定の拡散抵抗の下に導く第2の拡散律速部と、

前記第2の拡散律速部を介して被測定ガス雰囲気と連通する第2の内部空所と、

前記第2の内部空所を構成する固体電解質とこれに接して設けられた一対の第2のポンプ電極からなる第2の電気化学的ポンプセルと、

前記第2の内部空所を構成する固体電解質とこれに接して設けられた一対の第2の測定電極からなる第2の電気化学的センサセルと、

前記第2の内部空所で酸素濃度を所定の値に調整されたガスを所定の拡散抵抗の下に導く第3の拡散律速部と、

前記第3の拡散律速部を通じて導かれた被測定ガス中の結合酸素を有する成分の還元又は分解により発生する酸素によって規定される酸素分圧に対応した起電力を出力する第3の電気化学的センサセルと、

前記第3の電気化学的センサセルから出力される前記起

電力を検出する電圧検出手段を有することを特徴とするガスセンサ。

【請求項9】請求項8記載のガスセンサにおいて、前記第3の拡散律速部を介して被測定ガス雰囲気と連通する第3の内部空所を有し、前記第3の電気化学的センサセルは、前記第3の内部空所を構成する固体電解質とこれに接して設けられた一対の第3の測定電極からなることを特徴とするガスセンサ。

【請求項10】請求項8記載のガスセンサにおいて、前記第3の電気化学的センサセルは、前記第2の内部空所を構成する固体電解質とこれに接して設けられた一対の第3の測定電極からなることを特徴とするガスセンサ。

【請求項11】請求項10記載のガスセンサにおいて、前記一対の第3の測定電極のうち、前記第2の内部空所における第3の測定電極が前記第2の内部空所内に露呈されていることを特徴とするガスセンサ。

【請求項12】請求項10又は11記載のガスセンサにおいて、前記一対の第2の測定電極と前記一対の第3の測定電極のうち、前記第2の内部空所における第2の測定電極と第3の測定電極が互いに平行に配置されていることを特徴とするガスセンサ。

【請求項13】請求項10記載のガスセンサにおいて、前記一対の第2のポンプ電極と前記一対の第2の測定電極のうち、前記第2の内部空所における第2のポンプ電極と第2の測定電極が共通とされていることを特徴とするガスセンサ。

【請求項14】請求項8～13のいずれか1項記載のガスセンサにおいて、前記第1の内部空所内における第1のポンプ電極及び第1の測定電極並びに前記第2の内部空所内における第2のポンプ電極及び第2の測定電極の材料に、被測定ガス中の $\text{NO}_x$ に対する還元能力を低めた、あるいは還元能力がない材料を用いたことを特徴とするガスセンサ。

【請求項15】請求項14記載のガスセンサにおいて、前記被測定ガス中の $\text{NO}_x$ に対する還元能力を低めた、あるいは還元能力がない材料として、 $\text{Au}$ と $\text{ZrO}_2$ のサーメット、あるいは $\text{Au}$ と $\text{Pt}$ 族元素の合金と $\text{ZrO}_2$ のサーメットを用いたことを特徴とするガスセンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば、車両の排気ガスや大気中に含まれる $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 等の酸化物や、 $\text{CO}$ 、 $\text{C}_n\text{H}_m$ 等の可燃ガスを測定するガスセンサに関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、被測定ガス中の所望のガス成分の濃度を知るために、各種の測定方式や装置が提案さ

れている。

【0003】例えば、燃焼ガス等の被測定ガス中の $\text{NO}_x$ を測定する方法としては、 $\text{Rh}$ の $\text{NO}_x$ 還元性を利用し、ジルコニア等の酸素イオン伝導性の固体電解質上に $\text{Pt}$ 電極及び $\text{Rh}$ 電極を形成してなるセンサを用いて、これら両電極間の起電力を測定するようにした手法が知られている。

【0004】前記のようなセンサは、被測定ガスである燃焼ガス中に含まれる酸素濃度の変化によって、起電力が大きく変化するばかりでなく、 $\text{NO}_x$ の濃度変化に対して起電力変化が小さく、そのためにノイズの影響を受けやすいという問題がある。

【0005】また、 $\text{NO}_x$ の還元性を引き出すためには、 $\text{CO}$ 等の還元ガスが必須になることから、一般に大量の $\text{NO}_x$ が発生する燃料過少の燃焼条件下では、 $\text{CO}$ の発生量が $\text{NO}_x$ の発生量を下回るようになるため、そのような燃焼条件下に形成される燃焼ガスでは測定ができないという欠点があった。

【0006】また、 $\text{Pt}$ 電極と酸素イオン伝導性の固体電解質よりなる一組の電気化学的ポンプセルとセンサセル、及び $\text{Rh}$ 電極と酸素イオン伝導性の固体電解質よりなるもう一組の電気化学的ポンプセルとセンサセルを組み合わせ、それぞれのポンプ電流値の差により、 $\text{NO}_x$ を測定する方式が、特開昭63-38154号公報や特開昭64-39545号公報等に明らかにされている。

【0007】更に、特開平1-277751号公報や特開平2-1543号公報等には、一対の電気化学的ポンプセルとセンサセルを二組用意し、一方の一組のポンプセルとセンサセルからなるセンサにて、 $\text{NO}_x$ が還元されない酸素分圧下で、限界ポンプ電流を測定すると共に、他方の一組のポンプセルとセンサセルからなるセンサにて、 $\text{NO}_x$ が還元される酸素分圧下で限界ポンプ電流を測定し、それら限界ポンプ電流の差を求めたり、一組のポンプセルとセンサセルからなるセンサを用い、被測定ガス中の酸素分圧を $\text{NO}_x$ が還元される酸素分圧と還元され得ない酸素分圧とに切り換えて、限界電流の差を測定する方法が提案されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、それら $\text{NO}_x$ 測定方式において、限界電流の値は、大量に含まれる酸素による電流が大部分を占め、目的とする $\text{NO}_x$ に基づく電流は極めて小さいのが通常であることから、二つの電流値の大きな差により、 $\text{NO}_x$ に相当する小さな電流値を求めることとなる。従って、一組のセンサで切り換えて測定するものにあっては、連続測定ができない場合があり、また、応答性が遅く、精度が劣る等の問題がある。

【0009】また、二組のセンサを用いる方式の場合にあっては、被測定ガス中の酸素濃度が大きく変化すると、測定値に誤差が生じやすく、自動車用等のように、

10

20

30

40

50

被測定ガスの酸素濃度が大きく変化する場合には、使用することができない場合があった。これは、一方のセンサのポンプ電流の酸素濃度依存性とは他方のセンサのポンプ電流の酸素濃度依存性が、それぞれ異なることによるものである。

【0010】例えば、自動車の場合、空燃比が20の運転条件下では、排気ガスの酸素濃度が数%であるのに対して、 $\text{NO}_x$ 濃度は数百ppmであり、 $\text{NO}_x$ が酸素に対して1/100程度の濃度となる。この場合、酸素濃度に対するポンプ電流の依存性がわずかに異なるだけで、酸素濃度変化に対する限界電流値の差が、測定する $\text{NO}_x$ による限界電流変化分より大きくなる。

【0011】また、前記センサにおいては、ポンプセルの拡散律速手段が、排気ガス中のオイル燃焼物により目詰まりを起こすと、ポンプ電流に変化が惹起されて、精度が失われたり、排気ガス温度が大きく変化すると、測定値に異常が生じるという不都合があった。

【0012】更に、二組のセンサにおいて、各特性の経時変化に差が生じると、それがそのまま誤差となり、長時間の使用に耐え得ないという欠点もあった。

【0013】このように、被測定ガス中に存在する酸素は、 $\text{NO}_x$ の測定に際して各種の問題を内在しており、また、 $\text{NO}_x$ 以外の他の被測定ガス成分の測定に際しても、測定精度が低下する等の同様な問題を有しており、これらの問題の解決が強く望まれていた。

【0014】そこで、本発明者らは、前記の問題を解決すべく、特願平7-48551号において、直列的に配してなる第1及び第2の電気化学的ポンプセルを利用して、被測定ガス中の $\text{NO}_x$ 等の結合酸素を有する被測定ガス成分を、該被測定ガス中の酸素濃度あるいはその変化に影響を受けることなく、連続的に応答性よく、かつ長時間にわたって正確に測定可能とした新しい測定方式を明らかにした。

【0015】この提案例に係る測定方式、特にその測定手順について簡単に説明すると、まず、外部の被測定ガス存在空間から、測定されるべき結合酸素を有するガス成分を含む被測定ガスをそれぞれ所定の拡散抵抗の下に、第1及び第2の処理ゾーンへ順次導き入れる。

【0016】前記第1の処理ゾーンにおいては、雰囲気中の酸素を第1の電気化学的ポンプセルにて汲み出すことにより、前記目的成分量の測定に実質的に影響がない低い酸素分圧値に制御する。

【0017】前記第2の処理ゾーンにおいては、前記第1の処理ゾーンから導かれた雰囲気中の被測定ガス成分を還元又は分解して、その際に発生する酸素を第2の電気化学的ポンプセルによる酸素のポンピング作用にて汲み出す。

【0018】そして、この第2の電気化学的ポンプセルに流れるポンプ電流を検出して、その検出値より、被測定ガス中の目的成分量を求める。

【0019】ところで、この提案例に係る測定方式について、更に検討を加えたところ、第1の処理ゾーンにおける雰囲気中の酸素濃度（分圧）が、該第1の処理ゾーンに対して酸素分圧検出手段（電気化学的センサセル）にて検出される起電力が一定値になるように、第1の電気化学的ポンプセルのポンプ電圧を調整することによって制御されているにも拘わらず、被測定ガス中の酸素濃度が高くなると、該第1の処理ゾーンから第2の処理ゾーンに導かれる雰囲気中の酸素分圧が変化する（高くなる）という問題があることが判明した。

【0020】つまり、排気ガス中の酸素濃度が増加すると、第2の処理ゾーンにおける $\text{NO}$ の分解電流も増加し、測定精度の向上に限界が生じるおそれがある。

【0021】これは、第1の処理ゾーンにおける第1の電気化学的ポンプセルにて該第1の処理ゾーンでの酸素濃度を一定に制御しても、排気ガス中の酸素濃度が大きく変化、例えば0~20%ほど変化すると、第1の処理ゾーンの酸素濃度分布が変化し、第2の処理ゾーンに進入する酸素の濃度が変化的ことが原因である。

【0022】そのため、第1の処理ゾーンにおける第1の電気化学的ポンプセルのポンプ能力を大きくすれば、第2の処理ゾーンに進入する酸素の濃度変化を小さくできるが、それには、各種の問題が内在している。

【0023】具体的には、ポンプ能力を高めるためには、ポンプ電極の面積を拡大する方法や、ポンプの温度を高くする方法等が考えられるが、ポンプ電極の面積を拡大することは、第1の処理ゾーンの面積（体積）も必然的に大きくなり、そのため、応答が遅くなるおそれがある。また、ポンプの作動温度を上げれば、第1の処理ゾーンにおけるポンプ電極において、被測定ガス成分、例えば $\text{NO}_x$ の還元が起こりやすくなる。あるいは $\text{NO}$ の分解が起こりやすくなり、 $\text{NO}$ に関する感度が低下するというおそれがある。

【0024】本発明はこのような課題を考慮してなされたものであり、優れた性能を有する前記提案例に係るガスセンサにおいて、排気ガス中の酸素の濃度変化が $\text{NO}$ 感度に及ぼす干渉を防止することができ、被測定ガス成分の測定精度の向上を図ることができるガスセンサを提供することを目的とする。

【0025】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の本発明に係るガスセンサは、被測定ガス中の結合酸素を有する成分を還元又は分解して、その際に発生する酸素量を測定することにより、被測定ガス中の特定成分量を求めるようにしたガスセンサにおいて、固体電解質からなる基体と、前記被測定ガスを所定の拡散抵抗の下に導く第1の拡散律速部と、前記第1の拡散律速部を介して前記被測定ガス雰囲気と連通する第1の内部空所と、前記第1の内部空所を構成する固体電解質とこれに接して設けられた一対の第1のポンプ電極からなる第1の電気化学的ポ

ンプセルと、前記第1の内部空所を構成する固体電解質とこれに接して設けられた一対の第1の測定電極からなる第1の電気化学的センサセルと、前記第1の内部空所で酸素濃度を所定の値に調整されたガスを所定の拡散抵抗の下に導く第2の拡散律速部と、前記第2の拡散律速部を介して被測定ガス雰囲気と連通する第2の内部空所と、前記第2の内部空所を構成する固体電解質とこれに接して設けられた一対の第2のポンプ電極からなる第2の電気化学的ポンプセルと、前記第2の内部空所を構成する固体電解質とこれに接して設けられた一対の第2の測定電極からなる第2の電気化学的センサセルと、前記第2の内部空所で酸素濃度を所定の値に調整されたガスを所定の拡散抵抗の下に導く第3の拡散律速部と、前記第3の拡散律速部を通じて導かれた被測定ガス中の結合酸素を有する成分の還元又は分解により生じた酸素を汲み出す第3の電気化学的ポンプセルと、前記第3の電気化学的ポンプセルの作動によって流れるポンプ電流を検出する電流検出手段を設けて構成する。

【0026】これにより、まず、被測定ガスは、第1の拡散律速部を通じて所定の拡散抵抗の下に第1の内部空所に導かれる。第1の内部空所に導かれた被測定ガスは、第1の電気化学的ポンプセルでのポンピング作用によって所定の酸素濃度に調整される。

【0027】前記第1の電気化学的ポンプセルにて所定の酸素濃度に調整されたガスは、第2の拡散律速部を通じて所定の拡散抵抗の下に第2の内部空所に導かれる。第2の内部空所に導かれたガスは、第2の電気化学的ポンプセルでのポンピング作用によって所定の酸素濃度に微調整される。

【0028】前記第2の電気化学的ポンプセルにて所定の酸素濃度に微調整されたガスは、第3の拡散律速部を通じて所定の拡散抵抗の下に第3の電気化学的ポンプセルに導かれる。この第3の電気化学的ポンプセルにおいては、導かれた被測定ガス中の結合酸素を有する成分を還元又は分解し、この還元又は分解により生じた酸素を汲み出すという動作が行われる。

【0029】そして、前記第3の電気化学的ポンプセルの作動（酸素の汲み出し）によって流れるポンプ電流が電流検出手段にて検出され、この検出値に基づいて被測定ガス中の特定成分量が求められることとなる。

【0030】前記動作が行われている間に、被測定ガス中の酸素濃度が大きく（0～20%）変化すると、第1の内部空所に導かれる被測定ガスの酸素濃度分布が大きく変化し、第2の内部空所に導かれる酸素量も変化する。

【0031】第2の内部空所に導かれる酸素の濃度は、第2の電気化学的ポンプセルにて微調整されることになるが、第1の内部空所における第1の電気化学的ポンプセルでのポンピング動作によって、前記第2の内部空所に導かれる酸素の濃度変化は、被測定ガス（第1の内部

空所に導かれる被測定ガス）における酸素の濃度変化よりも大幅に縮小されるため、第2の内部空所での酸素濃度を精度良く一定に制御することができる。

【0032】この場合、第2の内部空所における第2の電気化学的センサセルに基づいて、第2の電気化学的ポンプセルのポンピング動作をフィードバック制御することにより、前記第2の内部空所における酸素濃度を更に精度良く制御することができる。

【0033】このように、前記第2の内部空所において、その酸素濃度が一定となるように精度良く制御されることから、第3の電気化学的ポンプセルに導かれる酸素の濃度は、前記被測定ガス（第1の内部空所に導かれる被測定ガス）における酸素濃度変化の影響を受け難くなり、その結果、第3の電気化学的ポンプセルでの酸素の汲み出しによって電流検出手段にて検出されるポンプ電流値は、前記被測定ガスにおける酸素の濃度変化に影響されず、被測定ガス中に存在する目的成分量に正確に対応した値となる。

【0034】即ち、本発明に係るガスセンサにおいて、被測定ガス中に存在する目的成分量の検出感度に対する排気ガス中の酸素の濃度変化の干渉を防止することができ、被測定ガス成分の測定精度の向上を図ることができる。

【0035】そして、前記請求項1記載の本発明に係るガスセンサにおいて、前記第3の拡散律速部を介して被測定ガス雰囲気と連通する第3の内部空所を設け、前記第3の電気化学的ポンプセルを前記第3の内部空所を構成する固体電解質とこれに接して設けられた一対の第3のポンプ電極にて構成するようにしてもよい（請求項2記載の発明）。

【0036】この場合、前記第2の内部空所において、その酸素濃度が一定となるように精度良く制御されることから、第3の内部空所に導かれる酸素の濃度は、前記被測定ガス（第1の内部空所に導かれる被測定ガス）における酸素濃度変化の影響を受け難くなり、その結果、第3の内部空所における第3の電気化学的ポンプセルでの酸素の汲み出しによって電流検出手段にて検出されるポンプ電流値は、前記被測定ガスにおける酸素の濃度変化に影響されず、被測定ガス中に存在する目的成分量に正確に対応した値となる。

【0037】また、前記請求項1記載の本発明に係るガスセンサにおいて、前記第3の電気化学的ポンプセルを、前記第2の内部空所を構成する固体電解質とこれに接して設けられた一対の第3のポンプ電極にて構成するようにしてもよい（請求項3記載の発明）。

【0038】この場合、第3の電気化学的ポンプセルを設けるための新たな内部空所を設ける必要がないため、ガスセンサ全体の構造の小型化を促進させることができる。

【0039】そして、前記構成において、前記一対の第

2の測定電極と前記一对の第3のポンプ電極のうち、前記第2の内部空所における第2の測定電極と第3のポンプ電極を互いに対向して配置するようにしてもよい（請求項4記載の発明）。

【0040】この場合、被測定ガス成分の濃度をポンプ電流にて測定する際に、第2の測定電極が第3のポンプ電極の影響を受け難い配置関係となるため、第2の内部空所に第3の電気化学的ポンプセルを設けたとしても、被測定ガス中に存在する目的成分量を正確に測定することが可能となる。

【0041】また、前記構成において、前記一对の第2のポンプ電極と前記一对の第2の測定電極のうち、前記第2の内部空所における第2のポンプ電極と第2の測定電極を共通にしてもよい（請求項5記載の発明）。

【0042】この場合、第2の内部空所に電極を形成するための面積を広くとる必要がなくなるため、ガスセンサ自体の構造を小型化できる。また、同じサイズに設定した場合は、第1の内部空所の容積を広くとることができ、第2の電気化学的ポンプセルにおけるポンプ機能を高めることが可能となり、第2の内部空所での酸素濃度の微調整をより精度良く行うことができる。

【0043】また、ポンプ電極と測定電極を共通化していることから、例えば第2の内部空所における第2の電気化学的ポンプセルによる酸素の汲み出し量に変化して、第2の内部空所における酸素濃度が変化すると、第2の電気化学的センサセルでの測定電圧も時間遅れなく変化するため、第2の電気化学的センサセルの第2の電気化学的ポンプセルに対するフィードバック制御を発振を伴うことなく良好に行うことができる。

【0044】なお、請求項1～7記載のガスセンサにおいて、前記第1の内部空所内における第1のポンプ電極及び第1の測定電極並びに前記第2の内部空所内における第2のポンプ電極及び第2の測定電極の材料に、被測定ガス中の $\text{NO}_x$ に対する還元能力を低めた、あるいは還元能力がない材料を用いることが好ましい。この場合、前記被測定ガス中の $\text{NO}_x$ に対する還元能力を低めた、あるいは還元能力がない材料として、 $\text{Au}$ と $\text{ZrO}_2$ のサーメット、あるいは $\text{Au}$ と $\text{Pt}$ 族元素の合金と $\text{ZrO}_2$ のサーメットを用いることができる。

【0045】次に、請求項8記載の本発明に係るガスセンサは、被測定ガス中の結合酸素を有する成分を還元又は分解して、その際に発生する酸素量を測定することにより、被測定ガス中の特定成分量を求めるようにしたガスセンサにおいて、固体電解質からなる基体と、前記被測定ガスを所定の拡散抵抗の下に導く第1の拡散律速部と、前記第1の拡散律速部を介して前記被測定ガス雰囲気と連通する第1の内部空所と、前記第1の内部空所を構成する固体電解質とこれに接して設けられた一对の第1のポンプ電極からなる第1の電気化学的ポンプセルと、前記第1の内部空所を構成する固体電解質とこれに

接して設けられた一对の第1の測定電極からなる第1の電気化学的センサセルと、前記第1の内部空所で酸素濃度を所定の値に調整されたガスを所定の拡散抵抗の下に導く第2の拡散律速部と、前記第2の拡散律速部を介して被測定ガス雰囲気と連通する第2の内部空所と、前記第2の内部空所を構成する固体電解質とこれに接して設けられた一对の第2のポンプ電極からなる第2の電気化学的ポンプセルと、前記第2の内部空所を構成する固体電解質とこれに接して設けられた一对の第2の測定電極からなる第2の電気化学的センサセルと、前記第2の内部空所で酸素濃度を所定の値に調整されたガスを所定の拡散抵抗の下に導く第3の拡散律速部と、前記第3の拡散律速部を通じて導かれた被測定ガス中の結合酸素を有する成分の還元又は分解により発生する酸素によって規定される酸素分圧に対応した起電力を出力する第3の電気化学的センサセルと、前記第3の電気化学的センサセルから出力される前記起電力を検出する電圧検出手段を設けて構成する。

【0046】これにより、まず、被測定ガスは、第1の拡散律速部を通じて所定の拡散抵抗の下に第1の内部空所に導かれる。第1の内部空所に導かれた被測定ガスは、第1の電気化学的ポンプセルでのポンピング作用によって所定の酸素濃度に調整される。

【0047】前記第1の電気化学的ポンプセルにて所定の酸素濃度に調整されたガスは、第2の拡散律速部を通じて所定の拡散抵抗の下に第2の内部空所に導かれる。第2の内部空所に導かれたガスは、第2の電気化学的ポンプセルでのポンピング作用によって所定の酸素濃度に微調整される。

【0048】前記第2の電気化学的ポンプセルにて所定の酸素濃度に微調整されたガスは、第3の拡散律速部を通じて所定の拡散抵抗の下に第3の電気化学的センサセルに導かれる。この第3の電気化学的センサセルにおいては、導かれた被測定ガス中の結合酸素を有する成分を還元又は分解し、その際に発生する酸素によって規定される酸素分圧に対応した起電力を出力する。

【0049】そして、前記第3の電気化学的センサセルから出力される起電力が電圧検出手段にて検出され、この検出値（電圧値）に基づいて被測定ガス中の特定成分量が求められることとなる。

【0050】前記動作が行われている間に、被測定ガス中の酸素濃度が大きく（0～20%）変化すると、第1の内部空所に導かれる被測定ガスの酸素濃度分布が大きく変化し、第2の内部空所に導かれる酸素量も変化する。

【0051】第2の内部空所に導かれる酸素の濃度は、第2の電気化学的ポンプセルにて微調整されることになるが、第1の内部空所における第1の電気化学的ポンプセルでのポンピング動作によって、前記第2の内部空所に導かれる酸素の濃度変化は、被測定ガス（第1の内部

10

20

30

40

50

空所に導かれる被測定ガス)における酸素の濃度変化よりも大幅に縮小されるため、第2の内部空所での酸素濃度を精度良く一定に制御することができる。

【0052】この場合、第2の内部空所における第2の電気化学的センサセルに基づいて、第2の電気化学的ポンプセルのポンピング動作をフィードバック制御することにより、前記第2の内部空所における酸素濃度を更に精度良く制御することができる。

【0053】このように、前記第2の内部空所において、その酸素濃度が一定となるように精度良く制御されることから、第3の電気化学的センサセルに導かれる酸素の濃度は、前記被測定ガス(第1の内部空所に導かれる被測定ガス)における酸素濃度変化の影響を受け難くなり、その結果、電圧検出手段にて検出される電圧値は、前記被測定ガスにおける酸素の濃度変化に影響されず、被測定ガス中に存在する目的成分量に正確に対応した値となる。

【0054】即ち、この請求項8記載の本発明に係るガスセンサにおいても、被測定ガス中に存在する目的成分量の検出感度に対する排気ガス中の酸素の濃度変化の干渉を防止することができ、被測定ガス成分の測定精度の向上を図ることができる。

【0055】特に、この請求項8記載の本発明に係るガスセンサにおいては、第3の電気化学的センサセルにおいて、被測定ガス成分の還元又は分解により発生する酸素によって規定される酸素分圧に対応した起電力が出力され、後段の電圧検出手段にて電圧値として検出されることから、低濃度の被測定ガス成分の測定に際して、僅かな酸素発生量であっても、起電力の大きな変化として測定することができ、検出感度の高S/Nを実現することができる。

【0056】そして、前記請求項8記載の本発明に係るガスセンサにおいて、前記第3の拡散律速部を介して被測定ガス雰囲気と連通する第3の内部空所を設け、前記第3の電気化学的センサセルを前記第3の内部空所を構成する固体電解質とこれに接して設けられた一対の第3の測定電極にて構成するようにしてもよい(請求項9記載の発明)。

【0057】この場合、前記第3の電気化学的センサセルにおいて、被測定ガス成分の還元又は分解により発生する酸素によって規定される第3の内部空所内の雰囲気酸素分圧に対応した起電力が出力されることになる。そして、前記第2の内部空所において、その酸素濃度が一定となるように精度良く制御されることも相俟って、第3の内部空所に導かれる酸素の濃度は、前記被測定ガス(第1の内部空所に導かれる被測定ガス)における酸素濃度変化の影響を受け難くなり、その結果、電圧検出手段にて検出される電圧値は、前記被測定ガスにおける酸素の濃度変化に影響されず、被測定ガス中に存在する目的成分量に正確に対応した値となる。

【0058】また、前記請求項8記載の本発明に係るガスセンサにおいて、前記第3の電気化学的センサセルを、前記第2の内部空所を構成する固体電解質とこれに接して設けられた一対の第3の測定電極にて構成するようにしてもよい(請求項10記載の発明)。

【0059】この場合、第3の電気化学的センサセルを設けるための新たな内部空所を設ける必要がないため、ガスセンサ全体の構造の小型化を促進させることができる。

【0060】また、前記構成において、前記一対の第3の測定電極のうち、前記第2の内部空所における第3の測定電極を前記第2の内部空所内に露呈、即ち、第3の拡散律速部を省略するようにしてもよい(請求項11記載の発明)。つまり、第2の内部空所内における第2のポンプ電極と第3の測定電極との配置関係を適宜調整することで第3の拡散律速部を省略することが可能となる。この場合、前記第3の測定電極を囲むように第3の拡散律速部を形成する必要がなくなるため、製造工程の簡略化を図ることができる。

【0061】そして、前記構成において、前記一対の第2の測定電極と前記一対の第3の測定電極のうち、前記第2の内部空所における第2の測定電極と第3の測定電極を互いに平行に配置するようにしてもよい(請求項12記載の発明)。

【0062】この場合、被測定ガス成分の濃度を起電力にて測定する際に、第2の測定電極と第3の測定電極が近接することとなるため、第2の測定電極近傍の酸素濃度をより正確に制御でき、第2の内部空所に第3の電気化学的センサセルを設けたとしても、被測定ガス中に存在する目的成分量を正確に測定することが可能となる。

【0063】また、前記構成において、前記一対の第2のポンプ電極と前記一対の第2の測定電極のうち、前記第2の内部空所における第2のポンプ電極と第2の測定電極を共通にしてもよい(請求項13記載の発明)。

【0064】この場合、第2の内部空所に電極を形成するための面積を広くとる必要がなくなるため、ガスセンサ自体の構造を小型化できる。また、同じサイズに設定した場合は、第2の内部空所の容積を広くとることができ、第2の電気化学的ポンプセルにおけるポンプ機能を高めることが可能となり、第2の内部空所での酸素濃度の微調整をより精度良く行うことができる。

【0065】また、ポンプ電極と測定電極を共通化していることから、例えば第2の内部空所における第2の電気化学的ポンプセルによる酸素の汲み出し量に変化して、第2の内部空所における酸素濃度が変化すると、第2の電気化学的センサセルでの測定電圧も時間遅れなく変化するため、第2の電気化学的センサセルの第2の電気化学的ポンプセルに対するフィードバック制御を発振を伴うことなく良好に行うことができる。

【0066】なお、請求項8～13記載のガスセンサに



において、前記第1の内部空所内における第1のポンプ電極及び第1の測定電極並びに前記第2の内部空所内における第2のポンプ電極及び第2の測定電極の材料に、被測定ガス中の $\text{NO}_x$ に対する還元能力を低めた、あるいは還元能力がない材料を用いることが好ましい。この場合、前記被測定ガス中の $\text{NO}_x$ に対する還元能力を低めた、あるいは還元能力がない材料として、 $\text{Au}$ と $\text{ZrO}_2$ のサーメット、あるいは $\text{Au}$ と $\text{Pt}$ 族元素の合金と $\text{ZrO}_2$ のサーメットを用いることができる。

【0067】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係るガスセンサを例えば車両の排気ガスや大気中に含まれる $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 等の酸化物や、 $\text{CO}$ 、 $\text{C}_n\text{H}_m$ 等の可燃ガスを測定するガスセンサに適用したいくつかの実施の形態例を図1～図11を参照しながら説明する。

【0068】第1の実施の形態に係るガスセンサは、図1に示すように、 $\text{ZrO}_2$ 等の酸素イオン伝導性固体電解質を用いたセラミックによりなる例えば6枚の固体電解質層10a～10fが積層されて構成され、下から1層目及び2層目が第1及び第2の基板層10a及び10bとされ、下から3層目及び5層目が第1及び第2のスペース層10c及び10eとされ、下から4層目及び6層目が第1及び第2の固体電解質層10d及び10fとされている。

【0069】具体的には、第2の基板層10b上に第1のスペース層10cが積層され、更に、この第1のスペース層10c上に第1の固体電解質層10d、第2のスペース層10e及び第2の固体電解質層10fが順次積層されている。

【0070】第2の基板層10bと第1の固体電解質層10dとの間には、酸化物測定の基準となる基準ガス、例えば大気を導入される空間（基準ガス導入空間12）が、第1の固体電解質層10dの下面、第2の基板層10bの上面及び第1のスペース層10cの側面によって区画、形成されている。

【0071】また、第1及び第2の固体電解質層10d及び10f間に第2のスペース層10eが挟設されると共に、第1、第2及び第3の拡散律速部14、16及び18が挟設されている。

【0072】そして、第2の固体電解質層10fの下面、第1及び第2の拡散律速部14及び16の側面並びに第1の固体電解質層10dの上面にて被測定ガス中の酸素分圧を調整するための第1の内部空所20が区画、形成され、第2の固体電解質層10fの下面、第2及び第3の拡散律速部16及び18の側面並びに第1の固体電解質層10dの上面にて被測定ガス中の酸素分圧を微調整するための第2の内部空所22が区画、形成され、第2の固体電解質層10fの下面、第3の拡散律速部18の側面及び第2のスペース層10eの側面並びに第1

の固体電解質層10dの上面にて被測定ガス中の酸化物、例えば窒素酸化物（ $\text{NO}_x$ ）を測定するための第3の内部空所24が区画、形成される。

【0073】外部空間と前記第1の内部空所20は、第1の拡散律速部14を介して連通され、第1の内部空所20と第2の内部空所22は、前記第2の拡散律速部16を介して連通され、第2の内部空所22と第3の内部空所24は、前記第3の拡散律速部18を介して連通されている。

10 【0074】ここで、前記第1、第2及び第3の拡散律速部14、16及び18は、第1の内部空所20、第2の内部空所22及び第3の内部空所24にそれぞれ導入される被測定ガスに対して所定の拡散抵抗を付与するものであり、例えば、被測定ガスを導入することができる多孔質材料又は所定の断面積を有した小孔からなる通路として形成することができる。

20 【0075】特に、第2及び第3の拡散律速部16及び18内には、 $\text{ZrO}_2$ 等からなる多孔質体が充填、配置されて、これら第2及び第3の拡散律速部16及び18の拡散抵抗が前記第1の拡散律速部14における拡散抵抗よりも大きくされている。

【0076】そして、前記第2の拡散律速部16を通じて、第1の内部空所20内の雰囲気ガスが所定の拡散抵抗の下に第2の内部空所22内に導入されるようになっており、更に、第2の内部空所22内の雰囲気ガスが所定の拡散抵抗の下に第3の内部空所24内に導入されるようになっている。

30 【0077】また、前記第2の固体電解質層10fの下面のうち、前記第1の内部空所20を形づくる下面全面に、平面ほぼ矩形形状の多孔質サーメット電極からなる第1の内側ポンプ電極26が形成され、前記第2の固体電解質層10fの上面のうち、前記第1の内側ポンプ電極26に対応する部分に、第1の外側ポンプ電極28が形成されており、これら第1の内側ポンプ電極26、第1の外側ポンプ電極28及び第2の固体電解質層10fにて第1の電気化学的ポンプセル30が構成されている。

40 【0078】そして、前記第1の電気化学的ポンプセル30における第1の内側ポンプ電極26と第1の外側ポンプ電極28間に、外部の可変電源32を通じて所望の電圧 $V_{p1}$ を印加して、第1の外側ポンプ電極28から第1の内側ポンプ電極26の方向にポンプ電流を流すことにより、第1の内部空所20内の雰囲気中の酸素を外部の外部空間に汲み出せるようになっている。

50 【0079】また、前記第1の固体電解質層10dの上面のうち、前記第1の内部空所20を形づくる上面であって、かつ第2の拡散律速部16に近接する部分に、平面ほぼ矩形形状の多孔質サーメット電極からなる第1の測定電極34が形成され、前記第1の固体電解質層10dの下面のうち、基準ガス導入空間12に露呈する部分



であって、かつ前記第1の測定電極34に対応する部分に、第1の基準電極36が形成されており、これら第1の測定電極34、第1の基準電極36及び第1の固体電解質層10dによって、酸素分圧検出手段としての第1の電気化学的センサセル38が構成されている。

【0080】この第1の電気化学的センサセル38は、第1の内部空所20内の雰囲気と基準ガス導入空間12内の基準ガス（大気）との間の酸素濃度差に基づいて、第1の測定電極34と第1の基準電極36との間に発生する起電力を電圧計V1にて測定することにより、前記第1の内部空所20内の雰囲気中の酸素分圧が検出できるようになっている。

【0081】検出された酸素分圧値は可変電源32をフィードバック制御するために使用され、具体的には、第1の内部空所20内の雰囲気中の酸素分圧が、次の第2の内部空所22において酸素分圧の制御を行い得るのに十分な低い所定の値となるように、第1の電気化学的ポンプセル30のポンプ動作が制御される。

【0082】なお、前記第1の内側ポンプ電極26及び第1の外側ポンプ電極28を構成する多孔質サーメット電極は、Pt等の金属とZrO<sub>2</sub>等のセラミックスとから構成されることになるが、被測定ガスに接触する第1の内部空所20内に配置される第1の内側ポンプ電極26及び第1の測定電極34は、測定ガス中のNO<sub>x</sub>成分に対する還元能力を弱めた、あるいは還元能力のない材料を用いる必要があり、例えばLa<sub>3</sub>CuO<sub>4</sub>等のペロブスカイト構造を有する化合物、あるいはAu等の触媒活性の低い金属とセラミックスのサーメット、あるいはAu等の触媒活性の低い金属とPt族金属とセラミックスのサーメットで構成されることが好ましい。更に、電極材料にAuとPt族金属の合金を用いる場合は、Au添加量を金属成分全体の0.03～35vol%にすることが好ましい。

【0083】一方、前記第2の固体電解質層10fの下面のうち、前記第2の内部空所22を形づくる下面全面には、平面ほぼ矩形形状の多孔質サーメット電極からなる第2の内側ポンプ電極40が形成され、前記第2の固体電解質層10fの上面のうち、前記第2の内側ポンプ電極40に対応する部分に、第2の外側ポンプ電極42が形成されており、これら第2の内側ポンプ電極40、第2の外側ポンプ電極42及び第2の固体電解質層10fにて第2の電気化学的ポンプセル44が構成されている。

【0084】そして、前記第2の電気化学的ポンプセル44における第2の内側ポンプ電極40と第2の外側ポンプ電極42間に、外部の可変電源46を通じて所望の電圧Vp2を印加して、第2の外側ポンプ電極42から第2の内側ポンプ電極40の方向に電流を流すことにより、第2の内部空所22内の雰囲気中の酸素を外部空間に汲み出せるようになっている。これによって、第2の

内部空所22内の雰囲気中の酸素分圧が、実質的に被測定ガス成分（NO<sub>x</sub>）が還元又は分解され得ない状況下で、かつ目的成分量の測定に実質的に影響がない低い酸素分圧値に制御される。この場合、第1の内部空所20における第1の電気化学的ポンプセル30の働きにより、この第2の内部空所22内に導入される酸素の量の変化は、被測定ガスの変化よりも大幅に縮小されるため、第2の内部空所22における酸素分圧は精度良く一定に制御される。

10 【0085】そして、この第1の実施の形態に係るガスセンサにおいては、前記第1の固体電解質層10dの上面のうち、前記第2の内部空所22を形づくる上面であって、かつ第3の拡散律速部18に近接する部分に、平面ほぼ矩形形状の多孔質サーメット電極からなる第2の測定電極48が形成され、前記第1の固体電解質層10dの下面のうち、基準ガス導入空間12に露呈する部分であって、かつ前記第2の測定電極48に対応する部分に、第2の基準電極50が形成されており、これら第2の測定電極48、第2の基準電極50及び第1の固体電解質層10dによって、酸素分圧検出手段としての第2の電気化学的センサセル52が構成されている。

【0086】この第2の電気化学的センサセル52は、第2の内部空所22内の雰囲気と基準ガス導入空間12内の基準ガス（大気）との間の酸素濃度差に基づいて、第2の測定電極48と第2の基準電極50との間に発生する起電力を電圧計V2にて測定することにより、前記第2の内部空所22内の雰囲気中の酸素分圧が検出できるようになっている。

30 【0087】検出された酸素分圧値は可変電源46をフィードバック制御するために使用される。これによって、第2の内部空所22内における酸素分圧に対する前記第2の電気化学的ポンプセル44による制御がより精度良く行われることになる。

【0088】更に、この第1の実施の形態に係るガスセンサにおいては、前記第1の固体電解質層10dの上面のうち、前記第3の内部空所24を形づくる上面のほぼ全面に、平面ほぼ矩形形状の多孔質サーメット電極からなる第3の内側ポンプ電極54が形成され、前記第1の固体電解質層10dの下面のうち、基準ガス導入空間12に露呈する部分であって、かつ前記第3の内側ポンプ電極54に対応する部分に、第3の外側ポンプ電極56が形成されており、これら第3の内側ポンプ電極54、第3の外側ポンプ電極56及び第1の固体電解質層10dによって、第3の電気化学的ポンプセル58が構成されている。

50 【0089】前記第3の内側ポンプ電極54は、被測定ガス成分たるNO<sub>x</sub>を還元し得る金属であるRhとセラミックスとしてのジルコニアからなる多孔質サーメットにて構成され、これによって、第3の内部空所24内の雰囲気中に存在するNO<sub>x</sub>を還元するNO<sub>x</sub>還元触媒と

して機能するほか、前記第3の外側ポンプ電極56との間に、直流電源60を通じて一定電圧 $V_{p3}$ が印加されることによって、第3の内部空所24内の雰囲気中の酸素を基準ガス導入空間12に汲み出せるようになっている。この第3の電気化学的ポンプセル58のポンプ動作によって流れるポンプ電流は、電流計 $I_p$ によって検出されるようになっている。

【0090】前記定電圧（直流）電源60は、第3の拡散律速部18により制限された $NO_x$ の流入下において、第3の電気化学的ポンプセル58で分解時に生成した酸素のポンピングに対して限界電流を与える大きさの電圧を印加できるようになっている。

【0091】なお、この第1の実施の形態に係るガスセンサは、第1及び第2の基板層10a及び10bにて上下から挟まれた形態において、外部からの給電によって発熱するヒータ62が埋設されている。このヒータ62は、酸素イオンの伝導性を高めるために設けられるもので、該ヒータ62の上下面には、基板層10a及び10bとの電気的絶縁を得るために、アルミナ等のセラミックス層64が形成されている。

【0092】更に、前記ヒータ62は、図示するように、第1の内部空所20から第3の内部空所24の全体にわたって配設されており、これによって、各内部空所20、22及び24がそれぞれ所定の温度に加熱され、併せて第1、第2及び第3の電気化学的ポンプセル30、44及び58並びに第1及び第2の電気化学的センサセル38及び52も所定の温度に加熱、保持されるようになっている。

【0093】そして、この第1の実施の形態に係るガスセンサにおいては、その先端部側が外部空間に配置され、これによって、被測定ガスは、第1の拡散律速部14を通じて所定の拡散抵抗の下に、第1の内部空所20に導入される。この第1の内部空所20に導入された被測定ガスは、第1の電気化学的ポンプセル30を構成する一対のポンプ電極26及び28間に所定の電圧 $V_{p1}$ が印加されることによって引き起こされる酸素のポンピング作用を受け、その酸素分圧が所定の値、例えば $10^{-7}$  atmとなるように制御される。

【0094】第1の内部空所20内の雰囲気中の酸素分圧が所定の値になるように制御するためには、ネルンストの式に基づいて、第1の電気化学的センサセル38における第1の測定電極34と第1の基準電極36との間の起電力を電圧計 $V_1$ にて測定し、その電圧値が例えば300 mV (700℃)となるように、第1の電気化学的ポンプセル30の一対のポンプ電極26及び28間に印加する電圧（可変電源32）をフィードバック制御することによって、目的とする $10^{-7}$  atmの酸素分圧となるように制御が行われる。

【0095】即ち、第1の電気化学的センサセル38から出力される起電力が、第1の内部空所20における所

望の酸素濃度と基準ガスの酸素濃度との差に相当する起電力となるように、第1の電気化学的ポンプセル30に印加される電圧 $V_{p1}$ を制御すればよい。

【0096】なお、第1の拡散律速部14は、第1の電気化学的ポンプセル30に電圧 $V_{p1}$ を印加した際、被測定ガス中の酸素が測定空間（第1の内部空所20）に拡散流入する量を絞り込んで、第1の電気化学的ポンプセル30に流れる電流を抑制する働きをしている。

【0097】また、第1の内部空所20内においては、外部の被測定ガスによる加熱、更にはヒータ62による加熱環境下においても、第1の内側ポンプ電極26や第1の測定電極34にて雰囲気中の $NO_x$ が還元されない酸素分圧下の状態、例えば $NO \rightarrow 1/2 N_2 + 1/2 O_2$ の反応が起こらない酸素分圧下の状況が形成されている。これは、第1の内部空所20内において、被測定ガス（雰囲気）中の $NO_x$ が還元されると、後段の第3の内部空所24内での $NO_x$ の正確な測定ができなくなるからであり、この意味において、第1の内部空所20内において、 $NO_x$ の還元に関与する成分（ここでは、第1の内側ポンプ電極26や第1の測定電極34の金属成分）にて $NO_x$ が還元され得ない状況を形成する必要がある。具体的には、第1の内側ポンプ電極26及び第1の測定電極34に $NO_x$ 還元性の低い材料、例えばAuとPtの合金を用いることで達成される。

【0098】そして、前記第1の内部空所20内のガスは、第2の拡散律速部16を通じて所定の拡散抵抗の下に、第2の内部空所22に導入される。この第2の内部空所22に導入されたガスは、第2の電気化学的ポンプセル44を構成する一対のポンプ電極40及び42間に所定の電圧 $V_{p2}$ が印加されることによって引き起こされる酸素のポンピング作用を受け、その酸素分圧が常に一定の低い酸素分圧値となるように制御される。

【0099】第2の内部空所22内の雰囲気中の酸素分圧が所定の低い値になるように制御するためには、ネルンストの式に基づいて、第2の電気化学的センサセル52における第2の測定電極48と第2の基準電極50との間の起電力を電圧計 $V_2$ にて測定し、その電圧値が例えば430 mV (700℃)となるように、第2の電気化学的ポンプセル44の一対のポンプ電極40及び42間に印加する電圧（可変電源46）をフィードバック制御することによって、一定の低い酸素分圧となるように制御が行われる。

【0100】即ち、第2の電気化学的センサセル52から出力される起電力が、第2の内部空所22における所望の酸素濃度と基準ガスの酸素濃度との差に相当する起電力となるように、第2の電気化学的ポンプセル44に印加される電圧 $V_{p2}$ を制御すればよい。

【0101】なお、第2の拡散律速部16は、前記第1の拡散律速部14と同様に、第2の電気化学的ポンプセル44に電圧 $V_{p2}$ を印加した際、被測定ガス中の酸素

が測定空間（第2の内部空所22）に拡散流入する量を絞り込んで、第2の電気化学的ポンプセル44に流れる電流を抑制する働きをしている。

【0102】また、第2の内部空所22内においても、第1の内部空所20内と同様に、外部の被測定ガスによる加熱やヒータ62による加熱環境下において、第2の内側ポンプ電極40や第2の測定電極48によって、雰囲気中の $\text{NO}_x$ が還元されない酸素分圧下の状態が形成されている。このため、第2の内側ポンプ電極40及び第2の測定電極48においても、第1の内側ポンプ電極26や第1の測定電極34と同様に、測定ガス中の $\text{NO}_x$ 成分に対する還元能力を弱めた、あるいは還元能力のない材料を用いる必要があり、例えば $\text{La}_3\text{CuO}_4$ 等のペロブスカイト構造を有する化合物、あるいはAu等の触媒活性の低い金属とセラミックスのサーメット、あるいはAu等の触媒活性の低い金属とPt族金属とセラミックスのサーメットで構成されることが好ましい。更に、電極材料にAuとPt族金属の合金を用いる場合は、Au添加量を金属成分全体の0.03～35vol%にすることが好ましい。

【0103】そして、上述のようにして第2の内部空所22内において酸素分圧が制御された被測定ガスは、第3の拡散律速部18を通じて所定の拡散抵抗の下に、第3の内部空所24内に導かれることとなる。

【0104】ところで、前記第1の電気化学的ポンプセル30を動作させて第1の内部空所20内の雰囲気中の酸素分圧を $\text{NO}_x$ 測定に実質的に影響がない低い酸素分圧値に制御しようとしたとき、換言すれば、第1の電気化学的センサセル38にて検出される電圧が一定となるように、可変電源32の電圧 $V_{p1}$ を調整したとき、被測定ガス中の酸素濃度が大きく、例えば0～20%に変化すると、通常、第2の内部空所22内の雰囲気及び第3の内部空所24内の雰囲気中の各酸素分圧は、僅かに変化するようになる。これは、被測定ガス中の酸素濃度が高くなると、第1の測定電極34上の第1の内部空所20の幅方向及び厚み方向に酸素濃度分布が生じ、この酸素濃度分布が被測定ガス中の酸素濃度により変化するためであると考えられる。

【0105】しかし、前記第1の実施の形態に係るガスセンサにおいては、第2の内部空所22に対して、その内部の雰囲気中の酸素分圧を常に一定に低い酸素分圧値となるように、第2の電気化学的ポンプセル44を設けるようにしているため、第1の内部空所20から第2の内部空所22に導入される雰囲気中の酸素分圧が被測定ガスの酸素濃度に応じて変化しても、前記第2の電気化学的ポンプセル44のポンプ動作によって、第2の内部空所22内の雰囲気中の酸素分圧を常に一定の低い値とすることができ、その結果、 $\text{NO}_x$ の測定に実質的に影響がない低い酸素分圧値に制御することができる。

【0106】そして、第3の内部空所24内に導入され

た被測定ガスの $\text{NO}_x$ は、第3の電気化学的ポンプセル58の第3の内側ポンプ電極54の周りにおいて還元又は分解されて、例えば $\text{NO} \rightarrow 1/2\text{N}_2 + 1/2\text{O}_2$ の反応が引き起こされる。このとき、第3の電気化学的ポンプセル58を構成する第3の内側ポンプ電極54と第3の外側ポンプ電極56との間には、酸素が第3の内部空所24から基準ガス導入空間12側に汲み出される方向に、所定の電圧 $V_{p3}$ 、例えば430mV（700℃）が印加される。

【0107】従って、第3の電気化学的ポンプセル58に流れるポンプ電流は、第3の内部空所24に導かれる雰囲気中の酸素濃度、即ち、第2の内部空所22内の酸素濃度と第3の内側ポンプ電極54にて $\text{NO}_x$ が還元又は分解されて発生した酸素濃度との和に比例した値となる。

【0108】この場合、第2の内部空所22内の雰囲気中の酸素濃度は、第2の電気化学的ポンプセル44にて一定に制御されていることから、図2に示すように、前記第3の電気化学的ポンプセル58に流れるポンプ電流は、 $\text{NO}_x$ の濃度に比例することになる。また、この $\text{NO}_x$ の濃度は、第3の拡散律速部18に制限される $\text{NO}_x$ の拡散量に対応していることから、被測定ガスの酸素濃度が大きく変化したとしても、第3の電気化学的ポンプセル58から電流計Ipを通じて正確に $\text{NO}_x$ 濃度を測定することが可能となる。

【0109】例えば、第2の電気化学的ポンプセル44にて制御された第2の内部空所22内の雰囲気中の酸素分圧が0.02ppmで、被測定ガス中の $\text{NO}_x$ 成分たるNO濃度が100ppmとすると、NOが還元又は分解されて発生する酸素濃度50ppmと第2の内部空所22内の雰囲気中の酸素濃度0.02ppmとの和（＝50.02ppm）に相当するポンプ電流が流れることとなる。従って、第3の電気化学的ポンプセル58におけるポンプ電流値は、ほとんどがNOが還元又は分解された量を表し、そのため、被測定ガス中の酸素濃度に依存するようなこともない。

【0110】図3は、前記第1の実施の形態に係るガスセンサと同じ構成を有する第1実施例と、第2の内部空所22並びに第2の電気化学的ポンプセル44及び第2の電気化学的センサセル52を有しない構成の比較例を用意し、基本ガス成分が $\text{N}_2$ -NO- $\text{O}_2$ - $\text{H}_2$ O系であって、 $\text{NO}_x$ 成分たるNO濃度を300ppmに固定し、 $\text{N}_2$ をキャリアガスとした被測定ガス中の酸素濃度を0～20%に変化させたときの第3の電気化学的ポンプセル58におけるポンプ電流の変化を示している。この図3において、第1実施例の特性曲線を実線で示し、比較例の特性曲線を一点鎖線で示してある。

【0111】なお、第1実施例においては、第1の電気化学的ポンプセル30のポンプ電圧を300mV（700℃）、第2及び第3の電気化学的ポンプセル44及び

58のポンプ電圧を430mV(700℃)とし、比較例においては、第1の電気化学的ポンプセル30のポンプ電圧を300mV(700℃)、第3の電気化学的ポンプセル58のポンプ電圧を430mV(700℃)としている。

【0112】この図3の結果から明らかなように、第1実施例においては、被測定ガス中の酸素濃度が変化しても、NOの還元又は分解によるポンプ電流の変化が認められず、従って、被測定ガス中の酸素濃度の変化に拘わらず、NO濃度に対応した正確なポンプ電流値を得ることができる。

【0113】これに対して、比較例においては、被測定ガス中の酸素濃度が増加するにつれて、第3の電気化学的ポンプセル58におけるポンプ電流値も漸次増加し、このため、ポンプ電流値からNO濃度を正確に求めることが困難になることが理解される。

【0114】また、上述のように、被測定ガス中の酸素濃度の変化による影響を受けることなく、NO濃度を正確に測定できることは、測定感度のS/Nが大きくなることにつながり、低濃度の被測定ガス成分でも測定が可能になる。

【0115】なお、前記第1の実施の形態に係るガスセンサにおいて、第1の内部空所20内及び第2の内部空所22内に配置される第1及び第2の内側ポンプ電極26及び40や第1及び第2の測定電極34及び48は、各内部空所20及び22内における周囲温度と制御される酸素分圧下において、それぞれの雰囲気中の被測定ガス成分(NOx)を還元又は分解しないものである必要があり、このため、被測定ガス成分に対する還元性又は分解性のない、若しくは低い電極金属、例えばAu、Ni等が用いられ、そのような金属のサーメット電極や、Pt、Pd、Rh等の貴金属に前記Au、Ni等の触媒性のない金属を添加してなる合金を用い、サーメット電極としたもの等が有利に用いられる。

【0116】また、第3の内部空所24内に配置される第3の内側ポンプ電極54にあっても、第3の内部空所24の環境温度及び酸素分圧下において、雰囲気中の被測定ガス成分(NOx)を還元又は分解し得るRh、Pt等のサーメット電極とすることが望ましい。

【0117】もちろん、前記第3の内側ポンプ電極54として、通常の電極上に、Rh又はPt電極、あるいはアルミナ等のセラミックスの多孔質体にNOx還元金属を担持させた触媒体を積層、配置させたものや、Pt電極上にRh触媒電極を配置したもの等を用いることができる。

【0118】このように、前記第1の実施の形態に係るガスセンサに設けられる各電極、特に、内部空所に配される内側ポンプ電極や測定電極は、電極金属と適当なセラミックスから構成されるサーメットであることが望ましく、また、NOx還元触媒を兼ねる第3の内側ポンプ

電極を用いる場合にあっては、RhやPt等のNOxを還元し得る金属とセラミックスとからなる多孔質サーメット電極とされることが望ましい。

【0119】また、NOx還元触媒は、第3の内部空所24内の酸素を汲み出すための第3の電気化学的ポンプセル58における第3の内側ポンプ電極54に近接して設けたり、また、Rh等からなるNOx還元触媒を担持した多孔質アルミナ等を第3の内側ポンプ電極54上に印刷等で積層して、該電極上にNOx還元触媒層を形成することも可能である。

【0120】次に、前記第1の実施の形態に係るガスセンサの変形例について図4を参照しながら説明する。なお、図1と対応するものについては同符号を記してその重複説明を省略する。

【0121】この変形例に係るガスセンサは、前記第1の実施の形態に係るガスセンサとほぼ同様の構成を有するが、第3の電気化学的ポンプセル58に代えて、第3の電気化学的センサセル70が設けられている点で異なる。

【0122】この第3の電気化学的センサセル70は、第1の固体電解質層10dの上面のうち、前記第3の内部空所24を形づくる上面に形成された第3の測定電極72と、前記第1の固体電解質層10dの下面のうち、基準ガス導入空間12に露呈する部分であって、かつ前記第3の測定電極72に対応する部分に形成された第3の基準電極74と、前記第1の固体電解質層10dによって構成されている。

【0123】この場合、前記第3の電気化学的センサセル70における第3の測定電極72と第3の基準電極74との間に、第3の測定電極72の周りの雰囲気と第3の基準電極74の周りの雰囲気との間の酸素濃度差に応じた起電力が発生することとなる。

【0124】従って、前記各電極72及び74間に発生する起電力を電圧計V3にて測定することにより、第3の測定電極72の周りの雰囲気中の酸素分圧、換言すれば、被測定ガス成分(NOx)の還元又は分解によって発生する酸素によって規定される酸素分圧が電圧値として検出される。

【0125】ここで、被測定ガス成分であるNOxのNO濃度が0ppmのとき、第1の内部空所20内の雰囲気中の酸素濃度を第1の電気化学的ポンプセル30におけるポンプ電圧が300mVに相当する値(10<sup>-7</sup>atm)に制御すると、第3の内部空所24内の雰囲気中の酸素をポンピングしなければ、該第3の内部空所24内の雰囲気中の酸素濃度も10<sup>-7</sup>atmとなり、第3の測定電極72と第3の基準電極74との間の起電力は、300mVとなる。

【0126】そこで、例えば、10ppmのNOが被測定ガス中に存在すると、第3の測定電極72も上述した第3の電気化学的ポンプセル58(図1参照)における

第3の内側ポンプ電極54と同様に、 $\text{NO}_x$ 還元触媒として機能することから、前記第3の測定電極72では、 $\text{NO}$ の還元又は分解反応が引き起こされ、第3の測定電極72の周りの雰囲気中の酸素濃度が上がり、これによって、第3の測定電極72と第3の基準電極74間に発生する起電力が低下することとなる。そして、この起電力の低下の度合いが、 $\text{NO}$ 濃度を表すことになる。

【0127】即ち、第3の測定電極72と第3の基準電極74と第1の固体電解質層10dとから構成される第3の電気化学的センサセル70から出力される起電力が、被測定ガス中の $\text{NO}$ 濃度を表すことになる。

【0128】図5は、前記変形例に係るガスセンサと同じ構成を有する第2実施例と、第2の内部空所22並びに第2の電気化学的ポンプセル44及び第2の電気化学的センサセル52を有しない構成の比較例を用意し、基本ガス成分が $\text{N}_2 - \text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 系である被測定ガス中の酸素濃度を0~20%に変化させたときの第3の電気化学的センサセル70から発生する起電力の変化を示している。この被測定ガス中に $\text{NO}$ 成分が含まれていないのは、被測定ガス中の酸素濃度のみを変化させた場合に、起電力がどのように変化するかを正確に測定するためである。

【0129】この図5において、第2実施例の特性曲線を実線で示し、比較例の特性曲線を一点鎖線で示してある。なお、第2実施例においては、第1の電気化学的ポンプセル30のポンプ電圧を300mV、第2の電気化学的ポンプセル44のポンプ電圧を430mVとし、比較例においては、第1の電気化学的ポンプセル30のポンプ電圧を300mVとしている。

【0130】この図5の結果から明らかなように、比較例においては、起電力は、被測定ガス中の酸素濃度が高くなるに従って低下し、例えば酸素濃度が0%の場合、起電力は430mVであるが、酸素濃度が20%になると、起電力は280mVとなり、150mVもの大きな変化を示す。これにより、比較例においては、第3の電気化学的センサセル70の起電力から $\text{NO}$ 濃度を正確に求めることが困難であることが理解される。

【0131】これに対して、第2実施例においては、第2の電気化学的ポンプセル44のポンプ動作により、被測定ガス中の酸素濃度が0~20%に変化しても、第3の電気化学的センサセル70から発生する起電力の変化はほとんどない。これにより、被測定ガス中に $\text{NO}$ 成分を含めた場合において、その $\text{NO}$ 量に応じた起電力が、第3の電気化学的センサセル70を構成する第3の測定電極72と第3の基準電極74との間に発生し、この起電力を検出することによって、正確な $\text{NO}$ 量を求めることができる。

【0132】次に、第2の実施の形態に係るガスセンサについて図6及び図7を参照しながら説明する。なお、図1と対応するものについては同符号を記してその重複

説明を省略する。

【0133】この第2の実施の形態に係るガスセンサは、図6に示すように、前記第1の実施の形態に係るガスセンサの変形例とほぼ同様の構成を有するが、第2の内部空所22と第3の内部空所24とが一体化されて、一つの平面ほぼ矩形状の平坦空間からなる合体内空所80とされている点で異なる。即ち、第2の固体電解質層10fの下面、第2の拡散律速部16の側面及び第2のスペース層10eの側面並びに第1の固体電解質層10dの上面にて前記合体内空所80が区画、形成されている。

【0134】そして、前記第2の固体電解質層10fの下面のうち、前記合体内空所80を形づくる下面全面に、平面ほぼ矩形状の多孔質サーメット電極からなる第2の内側ポンプ電極40が形成され、前記第1の固体電解質層10dの上面のうち、前記合体内空所80を形づくる上面であって、かつ第2の拡散律速部16から離間した部分に、平面ほぼ矩形状の多孔質サーメット電極からなる第2の測定電極48が形成されている。

【0135】また、前記第1の固体電解質層10dの上面のうち、前記合体内空所80を形づくる上面で、かつ前記第2の測定電極48が形成されていない部分に、平面ほぼ矩形状の多孔質サーメット電極からなる第3の測定電極72が形成され、この第3の測定電極72を被覆するように、前記第3の拡散律速部18を構成するアルミナ膜が形成されている。

【0136】更に、この第2の実施の形態に係るガスセンサにおいては、第2の固体電解質層10fの上面のうち、第1の内部空所20から前記合体内空所80にわたる連続した部分に、前記第1の外側ポンプ電極28と第2の外側ポンプ電極42（図1参照）とが共通化された外側ポンプ電極82が形成され、第1の固体電解質層10dの下面のうち、基準ガス導入空間12に露呈する部分であって、かつ第1の内部空所20から前記合体内空所80にわたる連続した部分に、前記第1の基準電極36、第2の基準電極50及び第3の基準電極74

（図4参照）とが共通化された共通基準電極84が形成されている。

【0137】即ち、この第2の実施の形態に係るガスセンサにおいては、第2の固体電解質層10fの上面に形成された外側ポンプ電極82と第1の内部空所20内に形成された第1の内側ポンプ電極26と第2の固体電解質層10fによって、第1の電気化学的ポンプセル30が構成され、第1の固体電解質層10dの下面に形成された共通基準電極84と第1の内部空所20内に形成された第1の測定電極34と第1の固体電解質層10dによって、第1の電気化学的センサセル38が構成され、第2の固体電解質層10fの上面に形成された外側ポンプ電極82と合体内空所80内に形成された第2の内側ポンプ電極40と第2の固体電解質層10fによ

て、第2の電気化学的ポンプセル44が構成され、第1の固体電解質層10dの下面に形成された共通基準電極84と合体内部空所80内に形成された第2の測定電極48と第1の固体電解質層10dによって、第2の電気化学的センサセル52が構成され、第1の固体電解質層10dの下面に形成された共通基準電極84と合体内部空所80内に形成された第3の測定電極72と第1の固体電解質層10dによって、第3の電気化学的センサセル70が構成されている。

【0138】特に、この第2の実施の形態に係るガスセンサにおいては、図7に示すように、合体内部空所80内において、第2の測定電極48と第3の測定電極72とが平行に配置されて構成され、第2の測定電極48と第3の測定電極72とが互いに近接する位置に配されるようになっている。

【0139】次に、前記第2の実施の形態に係るガスセンサの動作について説明する。まず、外部空間の被測定ガスは、第1の拡散律速部14を通じて所定の拡散抵抗の下に第1の内部空所20に導かれる。第1の内部空所20に導かれた被測定ガスは、第1の電気化学的ポンプセル30でのポンピング作用によって所定の酸素濃度に調整される。

【0140】前記第1の電気化学的ポンプセル30にて所定の酸素濃度に調整されたガスは、第2の拡散律速部16を通じて所定の拡散抵抗の下に合体内部空所80に導かれる。合体内部空所80に導かれたガスは、第2の電気化学的ポンプセル44でのポンピング作用によって所定の酸素濃度に微調整される。

【0141】前記第2の電気化学的ポンプセル44にて所定の酸素濃度に微調整されたガスは、同じ合体内部空所80において、第3の拡散律速部18を通じて所定の拡散抵抗の下に第3の電気化学的ポンプセル58に導かれる。

【0142】この場合、前記第3の電気化学的センサセル70における第3の測定電極72と共通基準電極84との間に、第3の測定電極72の周りの雰囲気と共通基準電極84の周りの雰囲気との間の酸素濃度差に応じた起電力が発生することとなる。

【0143】従って、前記各電極72及び84間に発生する起電力を電圧計V3にて測定することにより、第3の測定電極72の周りの雰囲気中の酸素分圧、換言すれば、被測定ガス成分( $\text{NO}_x$ )の還元又は分解によって発生する酸素により規定される酸素分圧が電圧値として検出される。

【0144】この場合も、前記第1の実施の形態に係るガスセンサの変形例と同様に、被測定ガス中に存在する目的ガス成分量の検出感度に対する排気ガス中の酸素の濃度変化の干渉を防止することができ、被測定ガス成分の測定精度の向上を図ることができる。

【0145】特に、この第2の実施の形態に係るガスセ

ンサにおいては、図7に示すように、合体内部空所80に形成される第2の測定電極48と第3の測定電極72を互いに平行に配置させて、第2の測定電極48と第3の測定電極72を近接させるようにしているため、第2の測定電極48近傍の酸素濃度をより正確に制御でき、合体内部空所80に第3の電気化学的センサセル70を設けたとしても、被測定ガス中に存在する目的成分量を正確に測定することが可能となる。

【0146】更に、この第2の実施の形態に係るガスセンサにおいては、第3の電気化学的センサセル70を設けるための新たな内部空所(第1の実施の形態に係る第3の内部空所24(図1参照))を設ける必要がないため、ガスセンサ全体の構造の小型化を促進させることができる。

【0147】この第2の実施の形態に係るガスセンサにおいては、第1の実施の形態に係るガスセンサにおける第1の外側ポンプ電極28と第2の外側ポンプ電極42とを一つの外側ポンプ電極82にて共通化し、第1の実施の形態に係るガスセンサにおける第1の基準電極36と第2の基準電極50と第3の基準電極74とを一つの共通基準電極84にて共通化するようにしたので、第1の実施の形態に係るガスセンサよりも外部に導出される端子数を減らすことができ、配線工程の簡略化並びに周辺回路における回路構成の簡略化を図ることができる。

【0148】また、この第2の実施の形態に係るガスセンサにおいては、合体内部空所80内における第2の内側ポンプ電極40と第3の測定電極72との配置関係を適宜調整することで第3の拡散律速部18を省略することが可能となる。この場合、前記第3の測定電極72を囲むように第3の拡散律速部18を形成する必要がなくなるため、製造工程の簡略化を図ることができる。

【0149】次に、第3の実施の形態に係るガスセンサについて図8及び図9を参照しながら説明する。なお、図6及び図7と対応するものについては同符号を記してその重複説明を省略する。

【0150】この第3の実施の形態に係るガスセンサは、図8及び図9に示すように、前記第2の実施の形態に係るガスセンサとほぼ同様の構成を有するが、第3の電気化学的センサセル70に代えて、第3の電気化学的ポンプセル58が設けられている点で異なる。

【0151】具体的には、第2の固体電解質層10fの下面のうち、合体内部空所80を形づくる下面で、かつ第2の拡散律速部16から離間した箇所に第2の電気化学的センサセル52における第2の測定電極48が形成され、第1の固体電解質層10dの上面のうち、合体内部空所80を形づくる上面で、かつ前記第2の測定電極48に対向した位置に第3の電気化学的ポンプセル58における第3の内側ポンプ電極54が形成されている。

【0152】この第3実施の形態に係るガスセンサの動作を簡単に説明すると、第3の電気化学的ポンプセル5



8においては、導かれた被測定ガス中の結合酸素を有する成分を還元又は分解し、この還元又は分解により生じた酸素を汲み出すという動作が行われる。

【0153】そして、前記第3の電気化学的ポンプセル58のポンピング動作（酸素の汲み出し）によって流れるポンプ電流が電流計I<sub>p</sub>にて検出され、この電流値に基づいて被測定ガス中の特定成分量が求められることとなる。

【0154】前記動作が行われている間に、被測定ガス中の酸素濃度が大きく（0～20%）変化すると、第1の内部空所20に導かれる被測定ガスの酸素濃度分布が

大きく変化し、合体内部空所80に導かれる酸素量も変化する。

【0155】合体内部空所80に導かれる酸素の濃度は、第2の電気化学的ポンプセル44にて微調整されることになるが、第1の内部空所20における第1の電気化学的ポンプセル30でのポンピング動作によって、この合体内部空所80に導かれる酸素の濃度変化は、被測定ガス（第1の内部空所20に導かれる被測定ガス）における酸素の濃度変化よりも大幅に縮小されるため、合体内部空所80での酸素濃度を精度良く一定に制御することができる。

【0156】この場合、合体内部空所80における第2の電気化学的センサセル52に基づいて、第2の電気化学的ポンプセル44のポンピング動作をフィードバック制御するようにしているため、前記合体内部空所80における酸素濃度を更に精度良く制御することができる。

【0157】このように、前記合体内部空所80において、その酸素濃度が一定となるように精度良く制御されることから、第3の電気化学的ポンプセル58に導かれる酸素の濃度は、前記被測定ガス（第1の内部空所20に導かれる被測定ガス）における酸素濃度変化の影響を受け難くなり、その結果、第3の電気化学的ポンプセル58での酸素の汲み出しによって電流計I<sub>p</sub>にて検出されるポンプ電流値は、前記被測定ガスにおける酸素の濃度変化に影響されず、被測定ガス中に存在する目的成分量に正確に対応した値となる。

【0158】即ち、この第3の実施の形態に係るガスセンサにおいては、被測定ガス中に存在する目的成分量の検出感度に対する排気ガス中の酸素の濃度変化の干渉を防止することができ、被測定ガス成分の測定精度の向上を図ることができる。

【0159】また、第3の電気化学的ポンプセル58を設けるための新たな内部空所（第1の実施の形態に係る第3の内部空所24）を設ける必要がないため、ガスセンサ全体の構造の小型化を促進させることができる。しかも、第1の実施の形態に係るガスセンサにおける第1の外側ポンプ電極28と第2の外側ポンプ電極42とを一つの外側ポンプ電極82にて共通化し、第1の実施の形態に係るガスセンサにおける第1の基準電極36と第

2の基準電極50と第3の外側ポンプ電極56を一つの共通基準電極84にて共通化するようにしたので、第1の実施の形態に係るガスセンサよりも外部に導出される端子数を減らすことができ、配線工程の簡略化並びに周辺回路における回路構成の簡略化を図ることができる。

【0160】特に、この第3の実施の形態に係るガスセンサにおいては、合体内部空所80における第2の測定電極48と第3の内側ポンプ電極54を互いに対向して配置することにより、被測定ガス成分の濃度をポンプ電流にて測定する際に、第2の測定電極48が第3の内側ポンプ電極54の影響を受け難い配置関係としているため、合体内部空所80に第3の電気化学的ポンプセル58を設けたとしても、被測定ガス中に存在する目的成分量を正確に測定することが可能となる。

【0161】次に、第4の実施の形態に係るガスセンサについて図10及び図11を参照しながら説明する。なお、図6及び図7と対応するものについては同符号を記してその重複説明を省略する。

【0162】この第4の実施の形態に係るガスセンサは、前記第3の実施の形態に係るガスセンサとほぼ同様の構成を有するが、第1の電気化学的ポンプセル30における第1の内側ポンプ電極26が第1の電気化学的センサセル38における第1の測定電極34（図8参照）を兼用している点と、第2の電気化学的ポンプセル44における第2の内側ポンプ電極40が第2の電気化学的センサセル52における第2の測定電極48（図8参照）を兼用している点で異なる。

【0163】具体的には、この第4の実施の形態に係るガスセンサにおいては、第2の固体電解質層10fの上面に形成された外側ポンプ電極82と、第2の固体電解質層10fの下面のうち、第1の内部空所20を形づくる下面全面に形成された第1の内側ポンプ電極26との間に可変電源32が接続され、前記第1の内側ポンプ電極26と、第1の固体電解質層10dの下面に形成された共通基準電極84との間に電圧計V1が接続され、更に、前記外側ポンプ電極82と、第2の固体電解質層10fの下面のうち、合体内部空所80を形づくる下面全面に形成された第2の内側ポンプ電極40との間に可変電源46が接続され、前記第2の内側ポンプ電極40と、前記共通基準電極84との間に電圧計V2が接続されて構成されている。

【0164】この第4の実施の形態に係るガスセンサの動作を説明すると、まず、被測定ガスが第1の内部空所20に導入され、そのときの第1の電気化学的ポンプセル30における第1の内側ポンプ電極26と基準ガス導入空間12側に形成された共通基準電極84との間の両端電圧が電圧計V1によって測定され、この測定電圧に基づいて可変電源32がフィードバック制御される。これによって、第1の内部空所20内の雰囲気中の酸素分圧が、次の合体内部空所80において酸素分圧の制御を行



い得るのに十分な低い所定の値となるように、第1の電気化学的ポンプセル30のポンプ動作が制御される。

【0165】この場合、第1の電気化学的センサセル38における電圧計V1にて検出される測定電圧は、第1の電気化学的ポンプセル30における第1の内側ポンプ電極26と基準ガス導入空間12における共通基準電極84との間の両端電圧としている。そのため、第1の電気化学的ポンプセル30による酸素の汲み出し量に変化して、第1の内部空所20内における雰囲気気の酸素濃度が変化すると、第1の電気化学的ポンプセル30における第1の内側ポンプ電極26と共通基準電極84間の両端電圧が時間遅れなく変化するため、可変電源32に対するフィードバック制御系は、発振現象を生じることなく、高精度に第1の内部空所20内の酸素濃度を制御することができる。

【0166】このことは、第2の電気化学的ポンプセル44における可変電源46へのフィードバック制御も同様であり、第2の電気化学的ポンプセル44における第2の内側ポンプ電極40と基準ガス導入空間12側に形成された共通基準電極84との間の両端電圧が電圧計V2によって測定され、この測定電圧に基づいて可変電源46がフィードバック制御される。これによって、合体内部空所80内の雰囲気気の酸素分圧が、実質的に被測定ガス成分( $\text{NO}_x$ )が還元又は分解され得ない状況下で、かつ目的成分量の測定に実質的に影響がない低い酸素分圧値になるように、第2の電気化学的ポンプセル44のポンプ動作が制御される。

【0167】この場合、第2の電気化学的センサセル52における電圧計V2にて検出される測定電圧は、第2の電気化学的ポンプセル44における第2の内側ポンプ電極40と基準ガス導入空間12における共通基準電極84との間の両端電圧としている。そのため、第2の電気化学的ポンプセル44による酸素の汲み出し量に変化して、合体内部空所80内における雰囲気気の酸素濃度が変化すると、第2の電気化学的ポンプセル44における第2の内側ポンプ電極40と共通基準電極84間の両端電圧が時間遅れなく変化するため、可変電源46に対するフィードバック制御系は、発振現象を生じることなく、高精度に合体内部空所80内の酸素濃度を制御することができる。

【0168】この第4の実施の形態に係るガスセンサにおいても、前記第3の実施の形態に係るガスセンサと同様に、被測定ガス中に存在する目的成分量の検出感度に対する排気ガス中の酸素の濃度変化の干渉を防止することができる。また、ガスセンサ全体の構造の小型化を促進させることができ、配線工程の簡略化並びに周辺回路における回路構成の簡略化を図ることができる。

【0169】特に、この第4の実施の形態に係るガスセンサにおいては、第1の内部空所20及び合体内部空所

80に電極を形成するための面積を広くとる必要がなくなるため、ガスセンサ自体の構造を小型化できる。また、同じサイズに設定した場合は、第1の内部空所20の容積を広くとることができ、これにより、第1の電気化学的ポンプセル30におけるポンプ機能を高めることが可能となり、合体内部空所80での酸素濃度の微調整をより精度良く行うことができる。

【0170】また、第1の内側ポンプ電極26と第1の測定電極34(図8参照)を共通化し、第2の内側ポンプ電極40と第2の測定電極48(図8参照)を共通化していることから、例えば第1の内部空所20における第1の電気化学的ポンプセル30による酸素の汲み出し量に変化して、第1の内部空所20における酸素濃度が変化すると、第1の電気化学的センサセル38での測定電圧も時間遅れなく変化するため、第1の電気化学的センサセル38の第1の電気化学的ポンプセル30に対するフィードバック制御を発振を伴うことなく良好に行うことができる。これは、合体内部空所80での第2の電気化学的ポンプセル44に対する第2の電気化学的センサセル52のフィードバック制御においても同様である。

【0171】上述した第1～第4の実施の形態に係るガスセンサにおいては、被測定ガス成分として $\text{NO}_x$ が対象とされているが、被測定ガス中に存在する酸素の影響を受ける $\text{NO}_x$ 以外の結合酸素含有ガス成分、例えば $\text{H}_2\text{O}$ や $\text{CO}_2$ 等の測定にも有効に適用することができる。

【0172】なお、この発明は上述の実施の形態に限らず、この発明の要旨を逸脱することなく種々の構成を採り得ることはもちろんである。

【0173】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係るガスセンサによれば、固体電解質からなる基体と、被測定ガスを所定の拡散抵抗の下に導く第1の拡散律速部と、前記第1の拡散律速部を介して前記被測定ガス雰囲気と連通する第1の内部空所と、前記第1の内部空所を構成する固体電解質とこれに接して設けられた一対の第1のポンプ電極からなる第1の電気化学的ポンプセルと、前記第1の内部空所を構成する固体電解質とこれに接して設けられた一対の第1の測定電極からなる第1の電気化学的センサセルと、前記第1の内部空所で酸素濃度を所定の値に調整されたガスを所定の拡散抵抗の下に導く第2の拡散律速部と、前記第2の拡散律速部を介して被測定ガス雰囲気と連通する第2の内部空所と、前記第2の内部空所を構成する固体電解質とこれに接して設けられた一対の第2のポンプ電極からなる第2の電気化学的ポンプセルと、前記第2の内部空所を構成する固体電解質とこれに接して設けられた一対の第2の測定電極からなる第2の電気化学的センサセルと、前記第2の内部空所で酸素濃度を所定の値に調整されたガスを所定の拡散抵抗

の下に導く第3の拡散律速部と、前記第3の拡散律速部を通じて導かれた被測定ガス中の結合酸素を有する成分の還元又は分解により生じた酸素を汲み出す第3の電気化学的ポンプセルと、前記第3の電気化学的ポンプセルの作動によって流れるポンプ電流を検出する電流検出手段を設けるようにしている。

【0174】このため、排気ガス中の酸素の濃度変化がNO感度に及ぼす干渉を防止することができ、被測定ガス成分の測定精度の向上を図ることができるという効果が達成される。

【0175】また、本発明に係るガスセンサによれば、固体電解質からなる基体と、前記被測定ガスを所定の拡散抵抗の下に導く第1の拡散律速部と、前記第1の拡散律速部を介して前記被測定ガス雰囲気と連通する第1の内部空所と、前記第1の内部空所を構成する固体電解質とこれに接して設けられた一対の第1のポンプ電極からなる第1の電気化学的ポンプセルと、前記第1の内部空所を構成する固体電解質とこれに接して設けられた一対の第1の測定電極からなる第1の電気化学的センサセルと、前記第1の内部空所で酸素濃度を所定の値に調整されたガスを所定の拡散抵抗の下に導く第2の拡散律速部と、前記第2の拡散律速部を介して被測定ガス雰囲気と連通する第2の内部空所と、前記第2の内部空所を構成する固体電解質とこれに接して設けられた一対の第2のポンプ電極からなる第2の電気化学的ポンプセルと、前記第2の内部空所を構成する固体電解質とこれに接して設けられた一対の第2の測定電極からなる第2の電気化学的センサセルと、前記第2の内部空所で酸素濃度を所定の値に調整されたガスを所定の拡散抵抗の下に導く第3の拡散律速部と、前記第3の拡散律速部を通じて導かれた被測定ガス中の結合酸素を有する成分の還元又は分解により発生する酸素によって規定される酸素分圧に対応した起電力を出力する第3の電気化学的センサセルと、前記第3の電気化学的センサセルから出力される前記起電力を検出する電圧検出手段を設けるようにしている。

【0176】このため、排気ガス中の酸素の濃度変化がNO感度に及ぼす干渉を防止することができ、被測定ガス成分の測定精度の向上を図ることができるという効果が達成される。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1の実施の形態に係るガスセンサの構成を示す概略断面図である。

【図2】第1の実施の形態に係るガスセンサにおいて、第3の電気化学的ポンプセルに流れるポンプ電流のNO<sub>x</sub>濃度依存性を示す特性図である。

【図3】被測定ガス中の酸素濃度を0～20%に変化させたときの第3の電気化学的ポンプセルにおけるポンプ電流の変化を示す特性図であり、実線は第1実施例の特性を示し、一点鎖線は比較例の特性を示す。

【図4】第1の実施の形態に係るガスセンサの変形例の構成を示す概略断面図である。

【図5】被測定ガス中の酸素濃度を0～20%に変化させたときの第3の電気化学的センサセルから発生する起電力の変化を示す特性図であり、実線は第2実施例の特性を示し、一点鎖線は比較例の特性を示す。

【図6】第2の実施の形態に係るガスセンサの構成を示す概略断面図である。

【図7】図6におけるA-A線上の断面図である。

10 【図8】第3の実施の形態に係るガスセンサの構成を示す概略断面図である。

【図9】図8におけるB-B線上の断面図である。

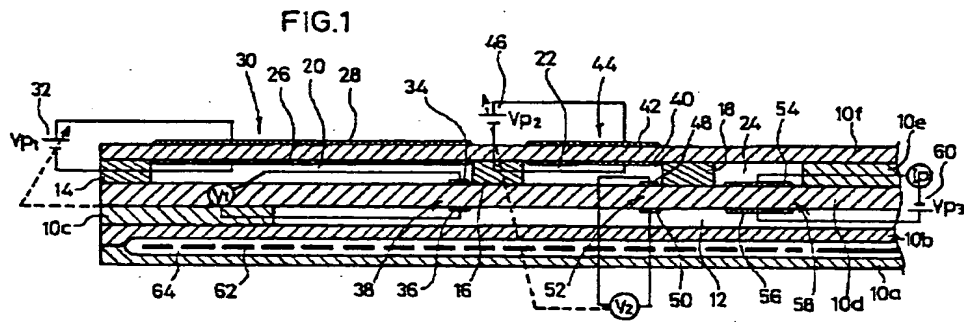
【図10】第4の実施の形態に係るガスセンサの構成を示す概略断面図である。

【図11】図10におけるC-C線上の断面図である。

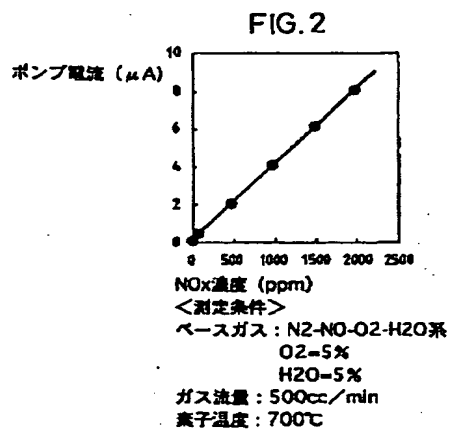
【符号の説明】

10 a…第1の基板層	10 b…第2の基板層
10 c…第1のスペース層	10 d…第1の固体電解質層
20 10 e…第2のスペース層	10 f…第2の固体電解質層
14…第1の拡散律速部	16…第2の拡散律速部
18…第3の拡散律速部	20…第1の内部空所
22…第2の内部空所	24…第3の内部空所
26…第1の内側ポンプ電極	28…第1の外側ポンプ電極
30 30…第1の電気化学的ポンプセル	34…第1の測定電極
36…第1の基準電極	38…第1の電気化学的センサセル
40 40…第2の内側ポンプ電極	42…第2の外側ポンプ電極
44…第2の電気化学的ポンプセル	48…第2の測定電極
50 50…第2の基準電極	52…第2の電気化学的センサセル
54…第3の内側ポンプ電極	56…第3の外側ポンプ電極
58…第3の電気化学的ポンプセル	70…第3の電気化学的センサセル
72…第3の測定電極	74…第3の基準電極
80…合体内部空所	82…外側ポンプ電極
84…共通基準電極	

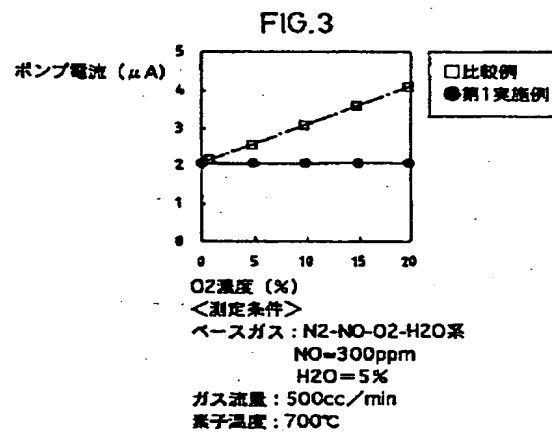
【図1】



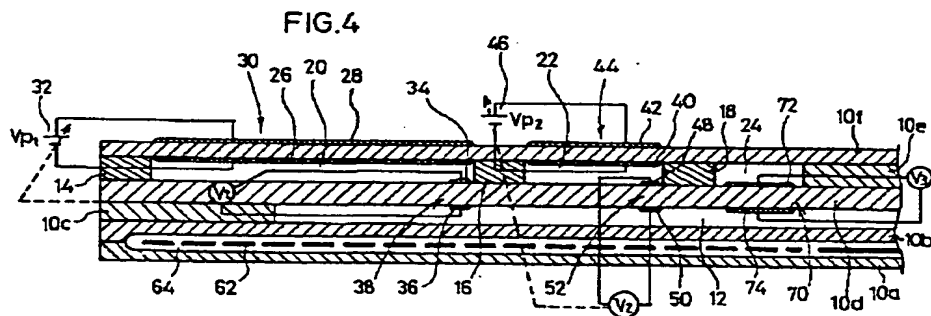
【図2】



【図3】

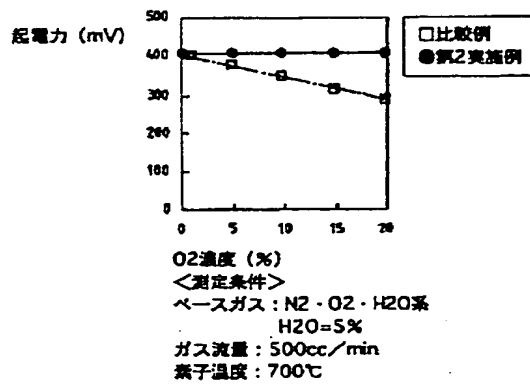


【図4】



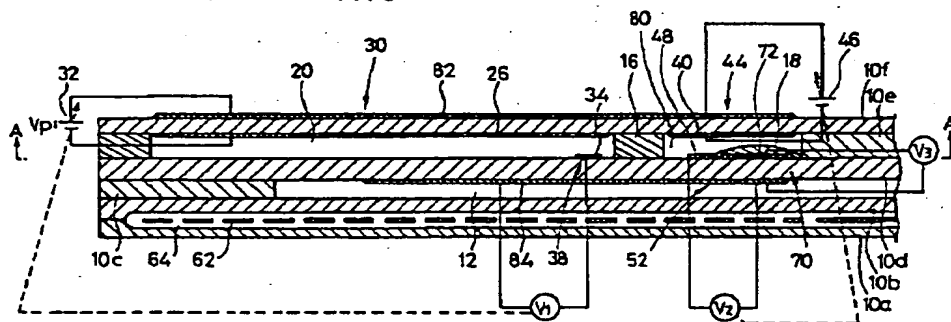
【図5】

FIG. 5



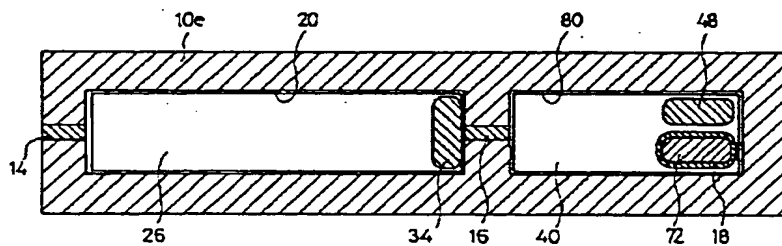
【図6】

FIG. 6



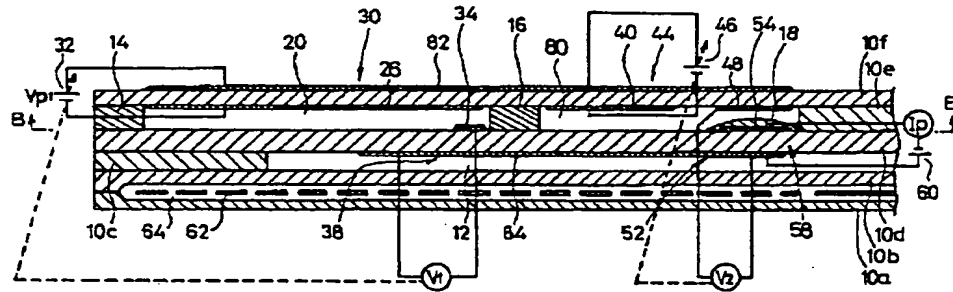
【図7】

FIG. 7



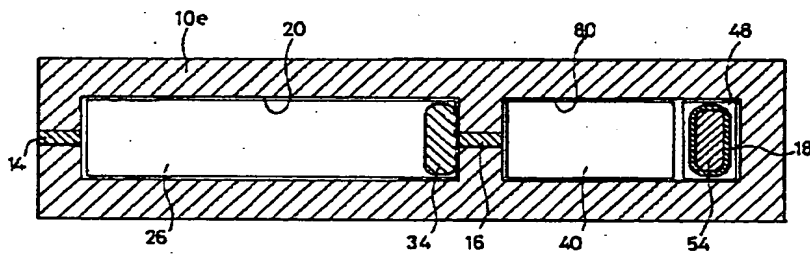
【图 8】

FIG. 8



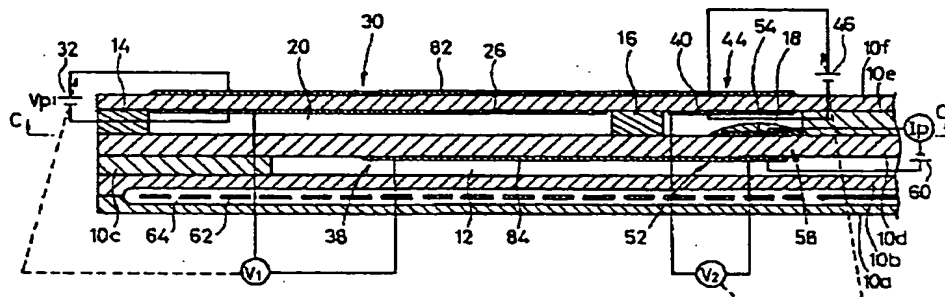
【图9】

FIG. 9



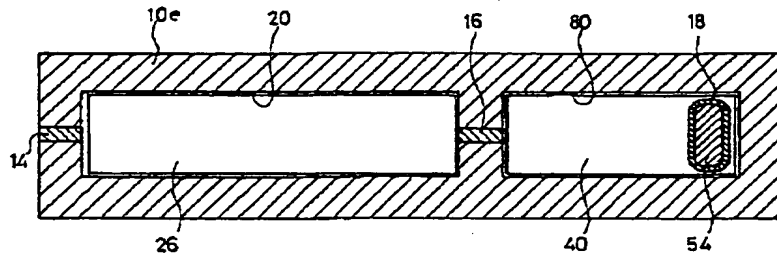
【图 10】

FIG.10



【図11】

FIG.11



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**